



BLENDAS DE POLIPROPILENO COM O COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO

WILHELM, H. M. * e FELISBERTI, M. I.

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, S.P., BRASIL;
*e-mail: wilhelm@iqm.unicamp.br

Abstract: Isotactic polypropylene (i-PP) was modified with butadiene-styrene-butadiene triblock copolymer (SBS) using maleated PP (PP-AM) and maleated SBS (SBS-AM) as compatibilizer. Binary and ternary non reactive (PP/SBS, PP/SBS-AM, PP/PP-AM/SBS) and ternary reactive blends (PPP/PP-AM/SBS-AM) were prepared in a Haake mixer, using 1,4-phenylenediamine as a coupling agent between the functionalized polymers. Morphology, mechanical and dynamic-mechanical properties of these blends were investigated. The results showed that the PP-AM-graft-SBS-AM copolymer formed during polymer blending affected these properties.

PALAVRAS-CHAVE: Polipropileno, estireno-butadieno-estireno, blendas, compatibilização reativa.

O polipropileno isotático (i-PP) possui inúmeras aplicações industriais devido, principalmente, a sua excelente processabilidade. Entretanto, sua aplicação é limitada pela sua baixa resistência ao impacto. Vários elastômeros tem sido incorporados ao i-PP com o intuito de melhorar a resistência ao impacto¹⁻³ mas a maioria destas blendas são incompatíveis e são caracterizadas por uma fraca adesão interfacial entre o elastômero e a matriz de PP e por propriedades mecânicas limitadas¹⁻³. Melhores desempenhos do PP modificado com elastômeros podem ser adquiridos através da adição ou formação de copolímeros bloco ou de enxertia durante o processamento das blendas pela adição de aditivos funcionalizados.

Neste trabalho, tem-se como objetivo avaliar a morfologia, as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de blendas de i-PP com o copolímero em bloco Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS), utilizando PP e SBS funcionalizados com anidrido maleico, PP-AM e SBS-AM, respectivamente, e a 1,4-fenilenodiamina como agente de acoplamento entre estes.

O efeito da adição do SBS e do PP-AM sobre as propriedades do i-PP foi avaliado preparando-se blendas binárias de PP/SBS e PP/SBS-AM, onde o teor de PP foi variado entre 75 e 95% em massa, e blendas ternárias de PP/PP-AM/SBS (denominadas de blendas ternárias não reativas), onde o teor de PP foi fixo em 70% e a proporção de PP-AM/SBS foi variada, perfazendo um total de 30%. Visando a compatibilização das blendas PP/SBS foram obtidas blendas ternárias reativas, nas mesmas proporções e condições das blendas ternárias não reativas, porém nestas o SBS foi substituído pelo SBS-AM, obtido na presença de 2% em massa de diamina⁴. A diamina pode atuar como agente de acoplamento entre o SBS-AM e o PP-AM, gerando um copolímero de enxertia. Foram preparados dois conjuntos de blendas ternárias reativas: o primeiro foi obtido apenas pela mistura dos componentes, denominado de blendas ternárias reativas I e o segundo foi obtido com a adição de 2% em massa de diamina, denominado de blendas ternárias reativas II. No preparo das blendas ternárias reativas II, adicionou-se a diamina após aproximadamente 5 minutos de mistura. Foram também preparadas blendas ternárias reativas onde a razão dos grupos NH₂/AM foi rigorosamente mantida em 0,5/1, denominadas de blendas ternárias reativas III. Nestas blendas foi usado o SBS-AM previamente purificado. Após, aproximadamente, 5 minutos do início do processamento das misturas, a diamina foi adicionada em quantidade equivalente para manter uma razão de grupos amino/anidrido de 0,5:1. Todas as blendas foram preparadas em um misturador de torque Haake, a 170°C, 55 rpm por 10 minutos e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV (JEOL T-300), ensaios mecânicos de tração (EMIC MEM 500) e ensaios dinâmico-mecânicos, DMA (DMA 988 - TA Instruments). As amostras utilizadas nestes ensaios foram obtidas por moldagem a quente.

A partir de micrografias eletrônicas de varredura foi determinado o diâmetro médio ponderado (d_w) para a fase dispersa nas diferentes blendas, utilizando o programa *Image Pro Plus*, sendo analisados em média 100 partículas. Na Figura 1A encontram-se os valores de d_w em função do teor de SBS para as blendas não reativas PP/SBS e PP/PP-AM/SBS. O valor de d_w para as blendas PP/PP-AM/SBS é menor do que as correspondentes blendas PP/SBS com teores de SBS $\leq 10\%$, porém maior para as demais composições. O tamanho das partículas da fase dispersa depende da viscosidade da matriz, da razão de viscosidades e da tensão interfacial. As blendas PP/PP-AM/SBS contendo teores de SBS $\leq 10\%$ apresentam matrizes com viscosidades inferiores em relação às blendas PP/SBS e, portanto, maiores razões de viscosidade, contudo, possuem tamanhos de partículas iguais aos das blendas PP/SBS de composições similares. Isto indica que, neste caso, a viscosidade relativa das fases não é o fator determinante na dispersão de tamanhos dos domínios de SBS, mas sim a tensão interfacial. Quando a concentração de SBS é maior que 10% a viscosidade da matriz, a razão de viscosidades e a tensão interfacial devem contribuir para o aumento das partículas nas blendas PP/PP-AM/SBS em relação as blendas PP/SBS. O comportamento do d_w em função da razão de grupos amino/anidrido nas blendas ternárias reativas está mostrado na Figura 1B. O aumento na concentração de

SBS requer um aumento na concentração de diamina para a minimização do tamanho de partículas, ou seja, requer um aumento da concentração de copolímero de enxertia. Isto é razoável, porque o aumento da concentração de SBS está associado ao aumento de área interfacial requerendo mais tensoativo (copolímero de enxertia) para a minimização e estabilização do tamanho de domínios.

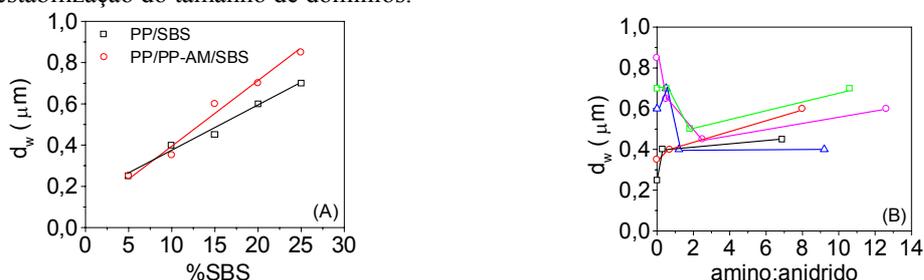


Figura 1. D_w em função do teor de SBS (A) para as blendas PP/SBS (□) e PP/PP-AM/SBS (○). D_w em função da razão amino/anidrido (B) para as blendas ternárias contendo 5 (□), 10 (○), 15 (△), 20 (◇) e 25% de SBS (○). A análise das propriedades mecânicas de tração mostrou que a deformação na ruptura para as blendas PP/SBS e PP/SBS-AM depende da natureza da borracha. Somente as blendas PP/SBS apresentaram deformações superiores em relação ao PP puro. As blendas ternárias apresentaram valores de deformação muito inferiores aos das blendas PP/SBS. A deterioração nas propriedades de tração para as blendas que possuem PP-AM em sua constituição deve-se à sua baixa massa molar. As blendas reativas I e II não apresentaram uma melhora na deformação na ruptura frente as não reativas devido, provavelmente, devido ao efeito plastificante ou degradativo do excesso de diamina.

A partir das curvas de módulo de perda em função da temperatura ($E'' \times T$), obtidas por DMA, foi determinada a área sob o pico relativo à transição vítrea da matriz para as diferentes blendas (Figura 2). A área sob a curva $E'' \times T$ é proporcional à energia mecânica dissipada pelo sistema por ciclo, que por sua vez é proporcional à concentração de espécies, grupos ou segmentos que sofrem relaxações nesta faixa de temperatura. Com relação à influência do SBS nas relaxações da matriz, observa-se que a área do pico referente à transição vítrea da matriz diminui linearmente com a diminuição da concentração de PP (Figura 2A). A adição do SBS-AM gera um aumento na área do pico referente à transição vítrea da matriz em relação as blendas PP/SBS. Este comportamento reflete um aumento na flexibilidade da matriz, decorrente da plastificação do PP pela diamina presente no SBS-AM, da reação de enxertia entre o PP e o SBS-AM ou ainda da degradação do PP. A adição do PP-AM ao PP gera um aumento na área do pico relativo a transição vítrea da matriz (Figura 2B), sendo este efeito atribuído à plastificação da matriz pelas cadeias de PP-AM de menor massa molar. Os picos para as blendas ternárias reativas, apresentam áreas menores do que as correspondentes não reativas (Figura 2B). Esta diminuição mostra que o PP-AM, que atuava como plastificante para as blendas não reativas, está agora comprometido ou com a reação de enxertia com o SBS-AM ou com a reticulação entre PP-AM/PP-AM.

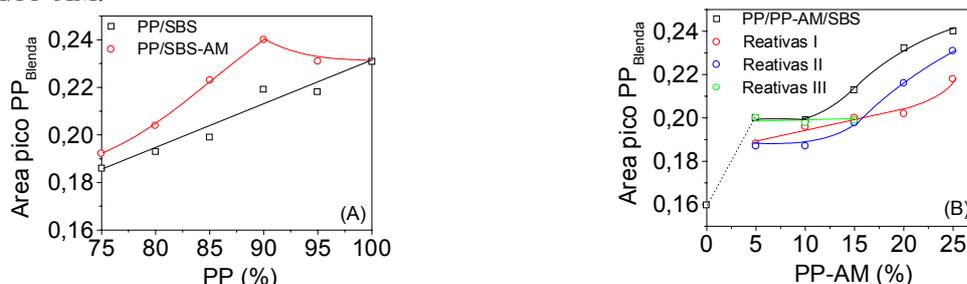


Figura 2. Razão de área do pico relativo à transição vítrea da matriz para as blendas binárias (A) PP/SBS (□) e PP/SBS-AM (○) blendas ternárias (B): não reativa (□), reativa I (○), reativa II (◇) e reativa III (◇).

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que o copolímero de enxertia formado entre o SBS-AM e o PP-AM através da 1,4-fenilendiamina é responsável em parte pelas mudanças de morfologia, comportamento mecânico e dinâmico-mecânico das blendas ternárias reativas.

BIBLIOGRAFIA

1. Wang, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (12), 2239-2243, (1996).
2. Stricker, F., Thomann, Y., Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **68** (12), 1891-1901, (1998).
3. Saroop, M., Mathur, G. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **65** (13), 2691-2701, (1997).
4. Wilhelm, H. M., Nunes, S. P., Felisberti, M. I. Anais do 4^o Congresso Brasileiro de Polímeros, "Modificação do copolímero bloco de SBS com anidrido maleico", 1997.

AGRADECIMENTOS: FAPESP (Proc. n^o 97/4336-9 e 96/12332-0), COPERBO Petroflex Indústria e Comércio S. A., OPP Petroquímica S. A. e UNIROYAL Chemical Inc.